

PAT-NO: JP02001083713A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 2001083713 A

TITLE: PHOTORESIST REMOVING SOLUTION AND METHOD FOR  
REMOVING PHOTORESIST USING THE REMOVING SOLUTION

PUBN-DATE: March 30, 2001

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

WAKIYA, KAZUMASA

KOBAYASHI, MASAICHI

COUNTRY

N/A

N/A

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP11258118

APPL-DATE: September 10, 1999

INT-CL (IPC): G03F007/42, H01L021/027

*base  
HF salt  
organic solv.  
pH 8.5-10  
successive*

ABSTRACT:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoresists removing solution excellent in ability to remove residue such as a degenerated photoresist film produced after ashing and residue on etching (metal deposition) and excellent in property of preventing the corrosion of a substrate in rising with water and to provide a method for removing a photoresist using the removing solution.

SOLUTION: The salt of hydrofluoric acid and a metal ion-free base, a water-soluble organic solvent, a basic material and water are blended to obtain the objective photoresist removing solution. A substrate is subjected to etching and ashing in succession with a photoresist pattern formed on the

substrate as  
a mask; the photoresist pattern is removed using the removing  
solution and then  
the substrate is rinsed with water.

COPYRIGHT: (C) 2001, JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-83713

(P2001-83713A)

(43)公開日 平成13年3月30日(2001.3.30)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

ターム(参考)

G 0 3 F 7/42

G 0 3 F 7/42

2 H 0 9 6

H 0 1 L 21/027

H 0 1 L 21/30

5 7 2 B 5 F 0 4 6

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平11-258118

(22)出願日 平成11年9月10日(1999.9.10)

(71)出願人 000220239

東京応化工業株式会社

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地

(72)発明者 脇屋 和正

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京  
応化工業株式会社内

(72)発明者 小林 政一

神奈川県川崎市中原区中丸子150番地 東京  
応化工業株式会社内

(74)代理人 100098800

弁理士 長谷川 洋子

Fターム(参考) 2H096 AA25 HA13 HA14 LA03

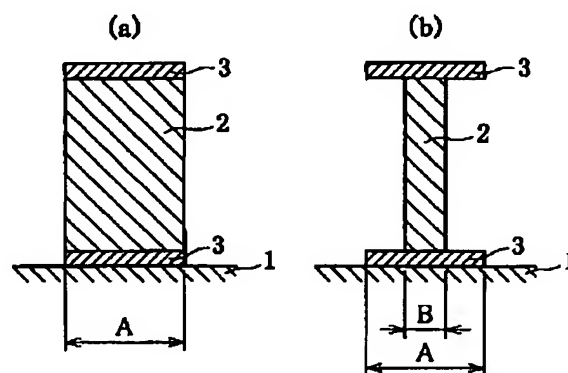
5F046 MA02

(54)【発明の名称】 ホトレジスト用剥離液およびこれを用いたホトレジスト剥離方法

(57)【要約】

【課題】 アッシング処理後に生じるホトレジスト変質膜、エッチング残渣物(金属デポジション)等の残渣物の剥離性に優れ、かつ、水でのリンス処理時、基板の防食性に優れるホトレジスト用剥離液およびこれを用いたホトレジスト剥離方法を提供する。

【解決手段】 (a)フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、(b)水溶性有機溶媒、(c)塩基性物質、および(d)水を配合してホトレジスト用剥離液とする。そして、基板上に設けたホトレジストパターンをマスクとして、該基板にエッチング、続いてアッシング処理をした後、上記剥離液を用いてホトレジストパターンを剥離し、次いで基板を水でリンス処理する。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a) フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、(b) 水溶性有機溶媒、(c) 塩基性物質、および(d) 水を含有してなる、ホトレジスト用剥離液。

【請求項2】 (c) 成分がアンモニア水、ヒドロキシルアミン類、および25℃の水溶液における酸解離定数(pKa)が7.5~13のアミン類の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項3】 (a) 成分を形成するための金属イオンを含まない塩基が、ヒドロキシルアミン類、第1級、第2級または第3級脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、複素環式アミン、アンモニア水、および低級アルキル第4級アンモニウム塩基の中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1または2記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項4】 (a) 成分がフッ化アンモニウム(NH<sub>4</sub>F)である、請求項1~3のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項5】 (b) 成分がジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール、およびジエチレングリコールモノブチルエーテルの中から選ばれる少なくとも1種である、請求項1~4のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項6】 系中のpHが8.5~10である、請求項1~5のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液。

【請求項7】 基板上に設けたホトレジストパターンをマスクとして、該基板にエッチング処理し、続いてアッシング処理をした後、請求項1~6のいずれか1項に記載のホトレジスト用剥離液を用いてホトレジストパターンを剥離し、次いで基板を水でリンス処理する、ホトレジスト剥離方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ホトレジスト用剥離液およびこれを用いたホトレジスト剥離方法に関する。さらに詳しくは、ホトリソグラフィにおいて、エッチング処理し、続いてアッシング処理した後に生じるホトレジスト変質膜はエッチング残渣物(金属デポジション)等の残渣物の剥離性に優れるとともに、剥離時の防食性に優れ、かつ、水でのリンス処理時、基板の防食性に優れるホトレジスト用剥離液およびこれを用いたホトレジスト剥離方法に関する。本発明はICやLSI等の半導体素子あるいは液晶パネル素子の製造に好適に使用される。

## 【0002】

【従来の技術】ICやLSI等の半導体素子や液晶パネル素子は、基板上にCVD蒸着された金属膜やSiO<sub>2</sub>膜等の絶縁膜上にホトレジストを均一に塗布し、これを選択的に露光、現像処理をしてホトレジストパターンを形成し、このパターンをマスクとして上記CVD蒸着された金属膜やSiO<sub>2</sub>膜等の絶縁膜が形成された基板を選択的にエッチングし、微細回路を形成した後、不要のホトレジスト層を除去して製造される。かかる不要のホトレジスト層除去には、従来、安全性、剥離性の点から種々の有機系剥離液が用いられていた。

【0003】ここで上記CVD蒸着された金属膜としては、アルミニウム(Al)；アルミニウム-ケイ素(Al-Si)、アルミニウム-銅(Al-Cu)、アルミニウム-ケイ素-銅(Al-Si-Cu)等のアルミニウム合金(Al合金)；チタン(Ti)；チタナイトライド(TiN)、チタンタングステン(TiW)等のチタン合金(Ti合金)；タンタル(Ta)、窒化タンタル(TaN)、タングステン(W)、窒化タングステン(WN)、銅(Cu)等が挙げられる。また、これ以外にも、有機SOG(スピン・オン・ガラス)層等の層間絶縁層も用いられ得る。これら金属膜、絶縁膜、層間絶縁層等は、単層~複数層にて基板上に形成される。

【0004】ところで近年の集積回路の高密度化に伴い、より高密度の微細エッチングが可能なドライエッチングが主流となっている。また、エッチング後の不要なホトレジスト層除去に際し、プラズマアッシングが行われている。これらエッチング、アッシング処理により、パターンの側部や底部等に、変質膜残留物が角状となって残存したり、あるいは他成分由来の残渣物が付着して残存し、またエッチング時の金属膜を削るときに金属デポジションが発生してしまう。そこでこれらが完全に除去されないと、半導体製造の歩留まり低下をきたすなどの問題を生じる。

【0005】特に最近の基板のより一層の高集積化、高密度化においては、エッチング、アッシングの条件もより一層過酷なものとなり、金属配線の防食性、残渣物の剥離性等に対する要求も従来に比べて格段に高いものとなっており、従来の剥離液では現在の超微細化プロセスに対応できなくなっている。

【0006】ホトレジスト剥離液やアッシング後の変質膜除去液として、フッ化水素酸等のフッ素系化合物を含有する組成物が多用されているが、このような例として、例えば、特定の第四級アンモニウム塩とフッ素化合物、さらには有機溶媒を含有する半導体装置洗浄剤(特開平7-201794号公報)、フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、および水溶性有機溶媒を含み、系のpHが5~8のレジスト用剥離液組成物(特開平9-197681号公報)、フッ素化合物、水溶性有機溶剤、および水をそれぞれ特定量含有する半導体装置用洗浄剤(特開平11-67632号公報)、特定の第

四級アンモニウム水酸化物、酸化還元電位を有する求核アミン化合物、糖類および／または糖アルコール類、水をそれぞれ特定の配合割合で含有する剥離剤（特開平9-283507号公報）等が知られている。

【0007】しかしこれら各公報に記載の従来の剥離液、洗浄剤では、最近の高集積、高密度化した基板上に形成された金属配線の腐食を実用レベルにまで防止し得るまでには至っていない。

【0008】また、フッ化水素酸等のフッ素系化合物を含有する剥離液、洗浄剤では、剥離や洗浄等の処理後、通常水リンス処理を行うが、このとき腐食が起りやすいという問題がある。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、特に最近の高集積化した基板上に形成された金属層のエッチング処理、続いてアッシング処理した後に発生するデポジション（残渣物）、ホトレジスト変質膜等の剥離性に優れるとともに、剥離時の防食に優れ、かつ、水リンス処理時、基板の防食性に優れるホトレジスト用剥離液およびこれを用いたホトレジスト剥離方法を提供することを目的とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するために本発明は、（a）フッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩、（b）水溶性有機溶媒、（c）塩基性物質、および（d）水を含有してなる、ホトレジスト用剥離液を提供する。

【0011】また本発明は、基板上に設けたホトレジストパターンをマスクとして、該基板にエッチング処理し、続いてアッシング処理をした後、上記ホトレジスト用剥離液を用いてホトレジストパターンを剥離し、次いで基板を水でリンス処理する、ホトレジスト剥離方法を提供する。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に、本発明について詳述する。

【0013】（a）成分としてのフッ化水素酸と金属イオンを含まない塩基との塩において、金属イオンを含まない塩基としては、ヒドロキシルアミン類、第1級、第2級または第3級の脂肪族アミン、脂環式アミン、芳香族アミン、複素環式アミン等の有機アミン類、アンモニア水、低級アルキル第4級アンモニウム塩基等が好ましく用いられる。

【0014】ヒドロキシルアミン類としては、具体的にはヒドロキシルアミン（ $\text{NH}_2\text{OH}$ ）、N-メチルヒドロキシルアミン、N、N-ジメチルヒドロキシルアミン、N、N-ジエチルヒドロキシルアミン等が例示される。

【0015】第1級脂肪族アミンとしては、具体的にはモノエタノールアミン、エチレンジアミン、2-（2-

アミノエチルアミノ）エタノール等が例示される。

【0016】第2級脂肪族アミンとしては、具体的にはジエタノールアミン、ジプロピルアミン、2-エチルアミノエタノール等が例示される。

【0017】第3級脂肪族アミンとしては、具体的にはジメチルアミノエタノール、エチルジエタノールアミン等が例示される。

【0018】脂環式アミンとしては、具体的にはシクロヘキシルアミン、ジシクロヘキシルアミン等が例示される。

【0019】芳香族アミンとしては、具体的にはベンジルアミン、ジベンジルアミン、N-メチルベンジルアミン等が例示される。

【0020】複素環式アミンとしては、具体的にはピロール、ピロリジン、ピロリドン、ピリジン、モルホリン、ピラジン、ピペリジン、N-ヒドロキシエチルピペリジン、オキサゾール、チアゾール等が例示される。

【0021】低級アルキル第4級アンモニウム塩基としては、具体的にはテトラメチルアンモニウムヒドロキシド（＝TMAH）、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、テトラプロピルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルエチルアンモニウムヒドロキシド、（2-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド、（2-ヒドロキシエチル）トリエチルアンモニウムヒドロキシド、（2-ヒドロキシエチル）トリプロピルアンモニウムヒドロキシド、（1-ヒドロキシプロピル）トリメチルアンモニウムヒドロキシド等が例示される。

【0022】中でも、アンモニア水、モノエタノールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、（2-ヒドロキシエチル）トリメチルアンモニウムヒドロキシドは、入手が容易である上に安全性に優れる等の点から好ましく用いられる。

【0023】金属イオンを含まない塩基は1種だけを用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせて用いてもよい。

【0024】これら金属イオンを含まない塩基とフッ化水素酸との塩は、市販のフッ化水素50～60％濃度のフッ化水素酸に、金属イオンを含まない塩基を、好ましくは剥離液のpHが8.5～10程度となるように添加することで製造することができる。このような塩としては、フッ化アンモニウム（ $\text{NH}_4\text{F}$ ）が最も好ましく用いられる。（a）成分は1種または2種以上を用いることができる。

【0025】本発明剥離液では、残渣物の剥離性と水リンス処理時の金属配線の防食性のバランスをより効果的にとるという点から、本発明剥離液中、（a）成分の配合量の上限は30重量％が好ましく、特に20重量％が好ましい。また下限は0.2重量％が好ましく、特に0.5重量％が好ましい。

【0026】（b）成分である水溶性有機溶媒として

は、水および本発明の他の配合成分と混和性のある有機溶媒であればよい。

【0027】このような水溶性有機溶媒としては、ジメチルスルホキシド等のスルホキシド類；ジメチルスルホン、ジエチルスルホン、ビス（2-ヒドロキシエチル）スルホン、テトラメチレンスルホン等のスルホン類；N，N-ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチルアセトアミド、N，N-ジエチルアセトアミド等のアミド類；N-メチル-2-ピロリドン、N-エチル-2-ピロリドン、N-アロピル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシメチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン等のラクタム類；1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジエチル-2-イミダゾリジノン、1，3-ジイソプロピル-2-イミダゾリジノン等のイミダゾリジノン類； $\gamma$ -ブチロラクトン、 $\delta$ -バレロラクトン等のラクトン類；エチレングリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル等の多価アルコール類およびその誘導体が挙げられる。これらは単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。これらの中で、ジメチルスルホキシド、N，N-ジメチルホルムアミド、N，N-ジメチルアセトアミド、N-メチル-2-ピロリドン、1，3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、エチレングリコール、ジエチレングリコールモノブチルエーテルがホトレジスト膜、変質膜、残渣物の剥離性に優れるので好ましい。中でも、ジメチルスルホキシド、N-メチル-2-ピロリドン等が基板に対する防食効果にも優れるため特に好ましい。

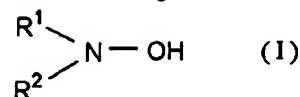
【0028】本発明剥離液では、残渣物の剥離性と水リンス処理時の金属配線の防食性のバランスをより効果的にするという点から、本発明剥離液中、(b)成分の配合量の上限は80重量%が好ましく、特に75重量%が好ましい。また下限は30重量%が好ましく、特に40重量%が好ましい。

【0029】(c)成分である塩基性物質としては、アンモニア水、ヒドロキシルアミン類、あるいは25℃の水溶液における酸解離定数(pKa)が7.5~13のアミン類等が好ましいものとして挙げられる。

【0030】上記ヒドロキシルアミン類としては、下記的一般式(I)

【0031】

【化1】



【0032】(式中、 $R^1$ 、 $R^2$ は、それぞれ独立に水素原子、炭素数1~6の低級アルキル基を示す)で表されるものが挙げられる。

【0033】炭素数1~6の低級アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基、イソブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、ペンチル基、イソペンチル基、ネオペンチル基、tert-ペンチル基、ヘキシル基、イソヘキシル基、3-メチルペンチル基、2，2-ジメチルブチル基または2，3-ジメチルブチル基等がそれぞれ例示される。

【0034】上記ヒドロキシルアミン類として、具体的にはヒドロキシルアミン( $NH_2OH$ )、N-メチルヒドロキシルアミン、N，N-ジメチルヒドロキシルアミン、N，N-ジエチルヒドロキシルアミン等が挙げられる。これらヒドロキシルアミン類は単独で用いてもよく、あるいは2種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0035】上記25℃の水溶液における酸解離定数(pKa)が7.5~13のアミン類としては、具体的にはモノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N，N-ジメチルエタノールアミン、N，N-ジエチルエタノールアミン、N，N-ジブチルエタノールアミン、N-メチルエタノールアミン、N-エチルエタノールアミン、N-ブチルエタノールアミン、N-メチルジエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン等のアルカノールアミン類；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、プロピレンジアミン、N，N-ジエチルエチレンジアミン、N，N'-ジエチルエチレンジアミン、1，4-ブタンジアミン、N-エチルエチレンジアミン、1，2-プロパンジアミン、1，3-プロパンジアミン、1，6-ヘキサンジアミン等のポリアルキレンポリアミン類；2-エチル-ヘキシルアミン、ジオクチルアミン、トリブチルアミン、トリプロピルアミン、トリアリルアミン、ヘプチルアミン、シクロヘキシルアミン等の脂肪族アミン類；ベンジルアミン、ジフェニルアミン等の芳香族アミン類；ピペラジン、N-メチル-ピペラジン、メチル-ピペラジン、ヒドロキシルエチルピペラジン等の環状アミン類等が挙げられる。これらの中でも、金属配線に対する防食効果の点から上記pKaが8.5~11.5のものが好ましく、具体的にはモノエタノールアミン、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、シクロヘキシルアミン、ピペラジン等が好ましい。

50 【0036】中でも、(c)成分としてアンモニア水、

7

ヒドロキシルアミン、モノエタノールアミン等が特に好ましく用いられる。(c)成分は、好ましくは溶液のpHが8.5~10の範囲で配合される。(c)成分を配合して系中のpHを上記範囲に調整することにより、水リンス処理時における基板の防食効果をより一層高めることができる。

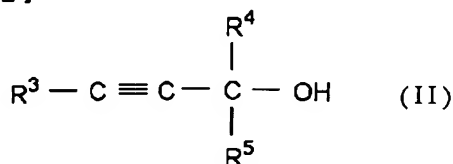
【0037】(d)成分の水は、(b)成分等に必然的に含まれているものであるが、本発明ではさらに配合される。本発明剥離液中、(d)成分の配合量の上限は50重量%が好ましく、特に40重量%が好ましい。また下限は10重量%が好ましく、特に20重量%が好ましい。

【0038】本発明剥離液にはさらに、浸透性向上の点から、任意添加成分として、アセチレンアルコールに対してアルキレンオキシドを付加したアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物を配合してもよい。

【0039】上記アセチレンアルコールとしては、下記一般式(II)

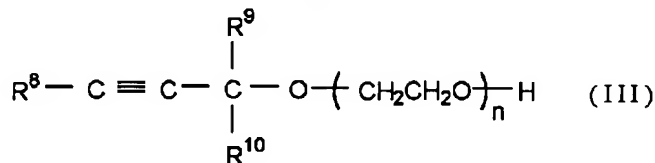
【0040】

【化2】



【0041】(ただし、R<sup>3</sup>は水素原子または下記化3

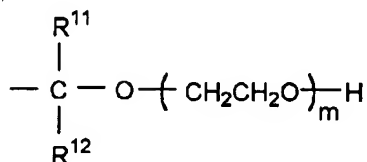
【0042】



【0048】(ただし、R<sup>8</sup>は水素原子または下記化5

【0049】

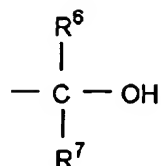
【化5】



【0050】で表される基を示し；R<sup>9</sup>、R<sup>10</sup>、R<sup>11</sup>、R<sup>12</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1~6のアルキル基を示す)で表される化合物が好ましく用いられる。ここで(n+m)は1~30までの整数を表し、このエチレンオキシドの付加数によって水への溶解性、表面張力等の特性が微妙に変わってくる。

【0051】アセチレンアルコール・アルキレンオキシ

\*【化3】



【0043】で表される基を示し；R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>、R<sup>6</sup>、R<sup>7</sup>はそれぞれ独立に水素原子、炭素原子数1~6のアルキル基を示す)で表される化合物化合物が好ましく用いられる。

【0044】このアセチレンアルコールは、例えば「サーフィノール」、「オルフィン」(以上いずれもAir Product and Chemicals Inc.製)等のシリーズとして市販されており、好適に用いられる。中でもその物性面から「サーフィノール104」、「サーフィノール82」あるいはこれらの混合物が最も好適に用いられる。他に「オルフィンB」、「オルフィンP」、「オルフィンY」等も用いることができる。

20 【0045】上記アセチレンアルコールに付加されるアルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシドあるいはその混合物が好ましく用いられる。

【0046】本発明では、アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物として下記一般式(III)

【0047】

【化4】

※ド付加物は、界面活性剤としてそれ自体は公知の物質である。これらは「サーフィノール」(Air Product and Chemicals Inc.製)のシリーズ、あるいは「アセチレノール」(川研ファインケミカル(株)製)のシリーズ等として市販されており、好適に用いられる。中でもエチレンオキシドの付加数による水への溶解性、表面張力等の特性の変化等を考慮すると、「サーフィノール440」(n+m=3.5)、「サーフィノール465」(n+m=10)、「サーフィノール485」(n+m=30)、「アセチレノールEL」(n+m=4)、「アセチレノールEH」(n+m=10)、あるいはそれらの混合物が好適に用いられる。特に「アセチレノールEL」と「アセチレノールEH」の混合物が好ましく用いられる。中でも、「アセチレノールEL」と「アセチレノールEH」を2:8~4:6(重量比)の割合で混合したものが特に好適に用いられる。

【0052】このアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物を配合することにより、剥離液自体の浸透性を向上させ、濡れ性を向上させることができる。

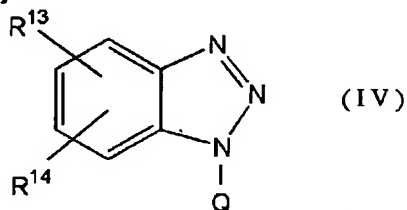
【0053】本発明剥離液中にアセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物を配合する場合、配合量の上限は5重量%が好ましく、特に2重量%が好ましい。また下限は0.01重量%が好ましく、特に0.05重量%が好ましい。上記配合量範囲よりも多くなると、気泡の発生が考えられ、濡れ性の向上は飽和しそれ以上加えてもさらなる効果の向上は望めず、一方、上記範囲よりも少ない場合は、求める濡れ性の十分な効果を得るのが難しい。

【0054】本発明剥離液には、さらに必要に応じて、防食剤を配合することができる。防食剤は、従来の有機アミン系剥離液に用いられている防食剤を任意に使用することができるが、特に、芳香族ヒドロキシ化合物、アセチレンアルコール、カルボキシル基含有有機化合物およびその無水物、トリアゾール系化合物、並びに糖類からなる群から選ばれる少なくとも1種が好ましく用いられる。中でも、特にCu配線が形成された基板に対しては、ベンゾトリアゾールおよびその誘導体を配合することにより、Cu配線の剥離処理時、並びに水リンス処理時の腐食を有効に防止し得る。

【0055】このようなベンゾトリアゾールおよびその誘導体としては、下記一般式(IV)

【0056】

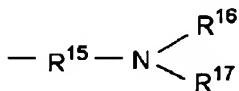
【化6】



【0057】〔式中、Qは水素原子、水酸基、または炭素原子数1~10の置換または非置換の炭化水素基、アリール基、または下記化7〕

【0058】

【化7】



【0059】(化7中、R<sup>15</sup>は炭素原子数1~6のアルキル基を示し；R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>は、それぞれ独立に、水素原子、水酸基、または炭素原子数1~6のヒドロキシアルキル基若しくはアルコキシアルキル基を示す)で表される基を示し；R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>は、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数1~10の置換または非置換の炭化水素基、カルボキシル基、アミノ基、水酸基、シアノ基、ホルミル基、スルホニルアルキル基、またはスルホ基を示す)で表される化合物が挙げられる。

【0060】「炭化水素基」は、炭素原子と水素原子からなる有機基である。本発明において、上記基Q、R<sup>13</sup>、R<sup>14</sup>の各定義中、炭化水素基としては、芳香族炭化水素基または脂肪族炭化水素基のいずれでもよく、また飽和、不飽和結合を有していてもよく、さらに直鎖、分岐鎖のいずれでもよい。置換炭化水素基としては、例えばヒドロキシアルキル基、アルコキシアルキル基等が例示される。

【0061】また、金属配線として銅(Cu)を用いた場合、上記一般式(IV)中、Qとしては特に上記化7で表される基のものが好ましい。中でも化7中、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>として、それぞれ独立に、炭素原子数1~6のヒドロキシアルキル基若しくはアルコキシアルキル基を選択するのが好ましい。なお、R<sup>16</sup>、R<sup>17</sup>の少なくともいずれか一方が炭素原子数1~6のアルキル基である場合、かかる組成のベンゾトリアゾールおよびその誘導体の物性は、水溶性に乏しくなるが、該化合物を溶解せしめる他成分が剥離液中に存在する場合、好ましく用いられる。

【0062】ベンゾトリアゾールおよびその誘導体としては、具体的には、例えばベンゾトリアゾール、5,6-ジメチルベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシベンゾトリアゾール、1-メチルベンゾトリアゾール、1-アミノベンゾトリアゾール、1-フェニルベンゾトリアゾール、1-ヒドロキシメチルベンゾトリアゾール、1-ベンゾトリアゾールカルボン酸メチル、5-ベンゾトリアゾールカルボン酸、1-メトキシーベンゾトリアゾール、1-(2,2-ジヒドロキシエチル)-ベンゾトリアゾール、1-(2,3-ジヒドロキシプロピル)ベンゾトリアゾール、あるいはイルガメットシリーズとしてチバ・スペシャリティー・ケミカルズより市販されている、2,2-[[ (4-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビスエタノール、2,2-[[ (5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビスエタノール、2,2-[[ (4-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビスエタン、または2,2-[[ (4-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビスアロパン等を挙げることができる。これらの中でも、ベンゾトリアゾール、1-(2,3-ジヒドロキシプロピル)-ベンゾトリアゾール、2,2-[[ (4-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビスエタノール、2,2-[[ (5-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビスエタノール等が、A1合金配線やCu配線の防食効果の点などから好ましく用いられる。

【0063】本発明剥離液中、ベンゾトリアゾールおよびその誘導体を配合する場合、A1合金配線やCu配線の防食効果、並びに変質膜等のアッシング後残渣物の剥離性の点から、配合量の上限は10重量%が好ましく、



11

さらには5重量%が好ましい。また下限は0.1重量%が好ましく、さらには0.5重量%が好ましい。

【0064】本発明のホトレジスト用剥離液は、ネガ型およびポジ型ホトレジストを含めてアルカリ水溶液で現像可能なホトレジストに有利に使用できる。このようなホトレジストとしては、(i) ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、(ii) 露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する化合物およびアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、(iii) 露光により酸を発生する化合物、酸により分解しアルカリ水溶液に対する溶解性が増大する基を有するアルカリ可溶性樹脂を含有するポジ型ホトレジスト、および(iv) 光により酸を発生する化合物、架橋剤およびアルカリ可溶性樹脂を含有するネガ型ホトレジスト等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0065】本発明のホトレジスト剥離方法は、リソグラフィ法により得られたホトレジストパターンを形成し、次いでエッチング処理し、続いてアッシング処理した後、本発明ホトレジスト用剥離液を用いてホトレジストパターンを剥離し、次いで基板を水でリンス処理する工程を含む。

【0066】具体的には、(I) 金属層を形成した基板上にホトレジスト層を設ける工程、(II) 該ホトレジスト層を選択的に露光する工程、(III) 露光後のホトレジスト層を現像してホトレジストパターンを設ける工程、(IV) 該ホトレジストパターンをマスクとして該基板をエッチングする工程、(V) ホトレジストパターンをプラズマアッシングする工程、(VI) アッシング後のホトレジストパターンを、上記本発明ホトレジスト用剥離液を用いて基板より剥離する工程、および(VII) 基板をリンス処理する工程を含むホトレジスト剥離方法が挙げられる。

【0067】上記において、金属層を形成した基板としては、アルミニウム(Al)；アルミニウム-ケイ素(Al-Si)、アルミニウム-銅(Al-Cu)、アルミニウム-ケイ素-銅(Al-Si-Cu)等のアルミニウム合金(Al合金)；チタン(Ti)；チタンナイトライド(TiN)、チタンタングステン(TiW)等のチタン合金(Ti合金)；銅(Cu)等の金属膜が形成された基板である。

【0068】ホトレジスト層の形成、ホトレジスト層の露光・現像、さらにはエッチング、プラズマアッシング処理は、いずれも慣用的な手段により行うことができる。

【0069】本発明剥離方法は、より具体的には、例えば以下のようにして行うことができる。

【0070】まず、シリコンウェーハ、ガラス等の基板上にAlやAl合金、Cuなどの金属層を設ける。

【0071】次いでホトレジスト組成物を金属層上に塗

12

布、乾燥後、露光、現像してホトレジストパターンを形成する。露光、現像条件は、目的に応じて用いるホトレジストにより適宜、選択し得る。露光は、例えば紫外線、遠紫外線、エキシマレーザ、X線、電子線などの活性光線を発光する光源、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ等により、所望のマスクパターンを介してホトレジスト層を露光するか、あるいは電子線を操作しながらホトレジスト層に照射する。その後、必要に応じて露光後加熱処理(ポストエクスポージャーバーク)を行う。

【0072】次にホトレジスト用現像液を用いてパターン現像を行い、所定のホトレジストパターンを得ることができる。なお、現像方法は特に限定されるものでなく、例えばホトレジストが塗布された基板を現像液に一定時間浸漬した後、水洗して乾燥する浸漬現像、塗布されたホトレジストの表面に現像液を滴下し、一定時間静置した後、水洗乾燥するパドル現像、ホトレジスト表面に現像液をスプレーした後水洗乾燥するスプレー現像等、目的に応じた種々の現像を行うことができる。

【0073】次いで、形成されたホトレジストパターンをマスクとして、上記金属層を選択的にエッチングし、続いてプラズマアッシング処理した後、基板表面に付着、残存するアッシング後のホトレジスト残渣(変質膜)等の残渣物を本発明剥離液に接触させて剥離処理する。

【0074】エッチングはウェットエッチング、ドライエッチングのいずれでもよく、また両者を組み合わせて用いてもよいが、本発明ではドライエッチングが好ましく用いられる。

【0075】アッシングは、ホトレジストパターンを除去するための処理であるが、アッシングによりホトレジストパターンが一部変質膜として残ったり、あるいはエッチング残渣物(金属デポジション)が残ることが多々ある。本発明は、これらアッシング工程後のホトレジスト膜(変質膜)、エッチング残渣物(金属デポジション)の剥離に有効である。

【0076】剥離処理は通常、浸漬法、スプレー法により施される。剥離時間は、剥離される十分な時間であればよく、特に限定されるものではないが、通常、10〜20分間程度である。

【0077】次いで水でリンス処理を行う。本発明剥離液を用いることにより、従来、AlやAl合金、Cu等の金属配線に対し腐食が起こりやすかった不具合を解消し、これら金属配線に対する防食効果を格段に向上させることができた。特に、従来、フッ化水素酸等のフッ素系化合物を含有する剥離液や洗浄剤では、この水リンス時に腐食が発生しやすかったのに対し、本発明では、水リンス処理においても腐食を有効に防止することができた。

【0078】なお、ホトレジストの種類によっては、化

学増幅型ホトレジストに通常施されるポストエクスポージャーである露光後の加熱処理を行ってもよい。また、ホトレジストパターンを形成した後のポストベークを行ってもよい。

【0079】さらに、金属配線として、特に銅(Cu)が形成された基板を用いた場合、本発明の剥離方法としては、以下に示す方法がより好ましく適用される。

【0080】すなわち、(I) Cu配線を形成してなる基板上にエッチングストッパー層、さらにその上層に層間絶縁層を設ける工程、(II) 該層間絶縁層上にホトレジスト層を設ける工程、(III) 該ホトレジスト層を選択的に露光する工程、(IV) 露光後のホトレジスト層を現像してホトレジストパターンを設ける工程、(V) 該ホトレジストパターンをマスクとして層間絶縁層を、エッチングストッパー層を残存させて、エッチングする工程、(VI) ホトレジストパターンをプラズマアッシングする工程、(VII) エッチング工程後のホトレジストパターンを、上記本発明剥離液を用いて層間絶縁層より剥離する工程、(VIII) 残存するエッチングストッパー層を除去する工程、および(IX) 続いて基板を水でリンス処理する工程、を含むホトレジスト剥離方法が例示される。

【0081】上記(V)工程において、エッチングストッパー層としては、例えば、SiN等の窒化膜などが挙げられる。ここでエッチングストッパー層を残存させて層間絶縁層をエッチングすることにより、後続工程のプラズマアッシング処理の影響をCu配線が実質的に受けない。

【0082】上記Cu配線を形成した基板を用いる場合、Cu配線としては、Cuを主成分(例えば、含量90重量%以上程度)としたAl等の他の金属を含むCu合金配線であっても、また純Cu配線であってもよい。

【0083】上記剥離方法としては、具体的には、例えばシリコンウェーハ、ガラス等の基板上に、Cu配線を形成し、この上に、所望によりSiN膜などからなるエッチングストッパー層を設け、さらにその上層に、層間絶縁層(有機SOG層、等)を形成する。

【0084】次いでホトレジスト組成物を層間絶縁層上に塗布、乾燥後、露光、現像してホトレジストパターンを形成する。露光、現像条件は、目的に応じて用いるホトレジストにより適宜、選択し得る。露光は、例えば紫外線、遠紫外線、エキシマレーザ、X線、電子線などの活性光線を発光する光源、例えば、低圧水銀灯、高圧水銀灯、超高圧水銀灯、キセノンランプ等により、所望のマスクパターンを介してホトレジスト層を露光するか、あるいは電子線を操作しながらホトレジスト層に照射する。その後、必要に応じて露光後加熱処理(ポストエクスポージャーベーク)を行う。

【0085】次にホトレジスト用現像液を用いてパターン現像を行い、所定のホトレジストパターンを得ること

ができる。なお、現像方法は特に限定されるものでなく、例えばホトレジストが塗布された基板を現像液に一定時間浸漬した後、水洗して乾燥する浸漬現像、塗布されたホトレジストの表面に現像液を滴下し、一定時間静置した後、水洗乾燥するパドル現像、ホトレジスト表面に現像液をスプレーした後に水洗乾燥するスプレー現像等、目的に応じた種々の現像を行うことができる。

【0086】次いで、形成されたホトレジストパターンをマスクとして、エッチングストッパー層を残存させて層間絶縁層を選択的にエッチングし、次いで、次いでプラズマアッシング処理により不要のホトレジスト層を除去した後、上記残存するエッチングストッパー層を除去し、微細回路(ホールパターン)を形成する。プラズマアッシング処理を施す場合、アッシング後のホトレジスト残渣(変質膜)、エッチング残渣(金属デポジション)が基板上に残渣物として付着、残存するが、これら残渣物を本発明剥離液に接触させて、基板上の残渣物を剥離除去することができる。

【0087】エッチングはウェットエッチング、ドライエッチングのいずれでもよく、また両者を組み合わせて用いてもよいが、本発明ではドライエッチングが好ましく用いられる。

【0088】剥離処理は通常、浸漬法、スプレー法により施される。剥離時間は、剥離される十分な時間であればよく、特に限定されるものではないが、通常、10〜20分間程度である。

【0089】上記剥離工程の後、水でリンス処理を行う。従来、フッ化水素酸等のフッ素系化合物を含有する剥離液や洗浄剤では、この水リンス時に腐食が発生しやすかったのに対し、本発明では、水リンス処理においても腐食を有効に防止することができる。

【0090】この後、上記の方法において形成されたパターン、特にホールパターン内にCuをめっき等の手段により埋め込むこと等により導通部を形成し、所望によりさらに上部に、同様にして層間絶縁層、ホールパターンを形成して導通部を形成し、多層Cu配線基板を製造することができる。

【0091】本発明の剥離液およびこれを用いた剥離方法は、高集積化、高密度化した基板においても、アッシング後に生じたホトレジスト膜(変質膜)、エッチング残渣物(金属デポジション)の剥離に優れた効果を有し、また、水処理時における各種金属配線、金属層等に対する腐食を有効に防止し得る。

【0092】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。なお、配合量は特記しない限り重量%で示す。

【0093】(実施例1〜6、比較例1〜2)シリコンウェーハ上に順次第1層としてTiN層を、第2層とし

てAl-Si-Cu層を、第3層としてTiN層を形成した基板に、ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなるポジ型ホトレジストであるTHMR-iP3300(東京応化工業(株)製)をスピンナー塗布し、90℃にて90秒間のプリベークを施し、膜厚0.2μmのホトレジスト層を形成した。このホトレジスト層をNSR-2005i10D(ニコン(株)製)を用いてマスクパターンを介して露光し、2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド(TMAH)水溶液を用いて現像処理し、次いで120℃で90秒間のポストベークを行って、ライン・アンド・スペース0.6μmのホトレジストパターンを得た。

【0094】次に、上記ホトレジストパターンが形成された基板に対してエッチング装置TSS-6000(東京応化工業(株)製)を用いて、塩素と三塩化ホウ素の混合ガスをエッチャントとして、圧力5mmTorr、ステージ温度20℃で168秒間基板をエッチング処理し、次いで酸素とトリフルオロメタンの混合ガスを用い、圧力20mmTorr、ステージ温度20℃で30秒間、アフターコーション処理(塩素原子を除く処理)を行った。

【0095】次いでホトレジストパターンをアッシング装置TCA-3822(東京応化工業(株)製)で、圧力1.2mmTorr、ステージ温度220℃で40秒間ホトレジストパターンのアッシング処理を行ったが、アッシング残渣(変質膜)があった。

【0096】続いて、上記処理済みシリコンウェハを、表1に示す各組成の剥離液に25℃、20分間浸漬\*

\*処理し、それぞれ変質膜剥離処理を行った。剥離処理後の変質膜の剥離状態、および第1層から第3層の金属配線(特に第2層のAl-Si-Cu配線)の腐食の状態をSEM(走査型電子顕微鏡)写真の観察により評価した。

【0097】その結果、実施例1~6、比較例1~2のいずれにおいても、変質膜の剥離性が良好であった。また、第1~3層の金属配線に腐食がみられなかった。

【0098】このときの金属配線パターンの模式図を図1(a)に示す。同図中、符号1は基板、符号2はAl-Si-Cu層、符号3はTiN層を示す。また「A」がパターンのライン幅を示す。

【0099】[水リンス時の防食性]水リンス時の腐食の状態を評価するために、表1の組成の剥離液に対して水をあらかじめ加えた溶液(剥離液:水=3:7(重量比))を調製して、最も苛酷な水リンス条件を強制的につくり、この溶液中に変質膜剥離処理後の上記基板を25℃、3~20分間浸漬した。このときの第2層のAl-Si-Cu配線の腐食の状態をSEM(走査型電子顕微鏡)写真により観察し、発生したサイドエッチング量より単位時間あたりのエッチングレート(nm/min)を算出した。結果を表2に示す。

【0100】なお、表2におけるAl-Si-Cu配線のサイドエッチングの様子を図1(b)により模式的に示す。上記エッチングレートは、図1(b)中、(A-B)/2(nm)で示される。

【0101】

【表1】

	ホトレジスト用剥離液(wt%)					pH
	(a)成分	(b)成分	(c)成分	(d)成分	他配合成分	
実施例1	FA(1.0)	DMSO(残部)	AA(0.1)	水(30.0)	—	8.9
実施例2	FA(1.0)	DMSO(残部)	AA(0.3)	水(30.0)	—	9.2
実施例3	FA(1.0)	DMSO(残部)	HA(0.2)	水(30.0)	—	9.0
実施例4	FA(1.0)	NMP(残部)	MEA(0.1)	水(30.0)	—	9.2
実施例5	FA(1.0)	DMSO(残部)	AA(0.1)	水(30.0)	アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物(0.1)	8.9
実施例6	FA(1.0)	DMSO(残部)	AA(0.2)	水(30.0)	ベンゾトリアゾール誘導体(1.0)	8.9
比較例1	FA(1.0)	DMSO(残部)	—	水(30.0)	フッ化水素酸(0.05)	8.2
比較例2	FA(1.0)	DMSO(残部)	—	水(30.0)	—	8.3

【0102】なお、表1中、FAはフッ化アンモニウムを；DMSOはジメチルスルホキシドを；AAはアンモニア水；HAはヒドロキシルアミンを；NMPはN-メチル-2-ピロリドン；MEAはモノエタノールアミンを、それぞれ示す。また、実施例5において「アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物」は、

※「アセチレノールEL」と「アセチレノールEH」を3:7(重量比)の割合で混合したもの(川研ファインケミカル(株))を用いた。また、実施例6において「ベンゾトリアゾール誘導体」は、2,2-[[4-メチル-1H-ベンゾトリアゾール-1-イル)メチル]イミノ]ビスエタノールを用いた。

【0103】

【表2】

	Al-Si-Cu 配線のエッチングレート (nm/min)
実施例 1	11
実施例 2	5
実施例 3	9
実施例 4	5
実施例 5	10
実施例 6	8
比較例 1	31
比較例 2	56

【0104】（実施例7）Cu配線が形成された基板上に、SiN層からなるエッチングストッパー層を設け、さらにその上層に、有機SOG膜からなる層間絶縁膜を形成し、ナフトキノンジアジド化合物とノボラック樹脂からなるポジ型ホトレジスト組成物であるTHMR-iP3300（東京応化工業（株）製）をスピナーで塗布し、90℃で90秒間、プリベークを施し、膜厚2.0μmのホトレジスト層を形成した。

【0105】このホトレジスト層をNSR-2005i10D（ニコン（株）製）を用いてマスクパターンを介して露光し、2.38重量%TMAH（テトラメチルアンモニウムヒドロキシド）水溶液にて現像し、ホトレジストパターン（ホールスペース0.5μm）を形成した。次いで120℃で90秒間のポストベークを行った。

【0106】次に、上記条件で形成したホトレジストパターンを有する基板をドライエッチング処理した。該エッチング処理を、SiN層を残存させた状態で止め、続いてアッシング装置TCA-38228（東京応化工業（株）製）を用いてアッシング処理してホトレジスト層を除去した後、さらにドライエッチングを施し、先に残

存させた有機SOG層、SiN層を完全に除去した。このときの残渣物に対し、表1中の実施例6に示す組成の剥離液を用いて剥離処理した。

【0107】このときの残渣物の剥離性は良好で、Cuの腐食も発生していなかった。

【0108】[水リンス時の防食性] 水リンス時の腐食の状態を評価するために、表1の実施例6に示す組成の剥離液に対して水をあらかじめ加えた溶液（剥離液：水＝3：7（重量比））を調製して、最も苛酷な水リンス条件を強制的につくり、この溶液中に変質膜剥離処理後の上記基板を25℃、3～20分間浸漬した。このときのCu配線の腐食の状態をSEM（走査型電子顕微鏡）写真により観察した。その結果、Cuの腐食は全くみられなかった。

【0109】

【発明の効果】以上詳述したように本発明の剥離液およびこれを用いた剥離方法は、高集積化、高密度化した基板においても、アッシング後に生じたホトレジスト膜（変質膜）、エッチング残渣物（金属デポジション）の剥離に優れた効果を有し、剥離時の防食性に優れるとともに、水処理時における各種金属配線、金属層等に対する腐食を有効に防止し得る。

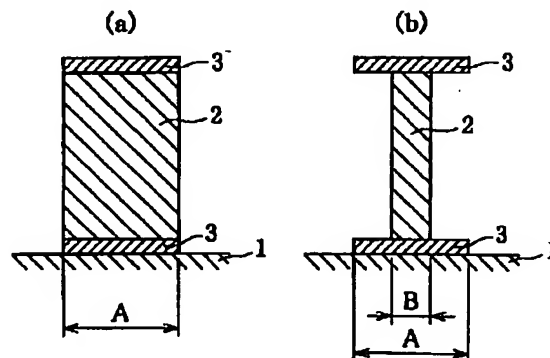
【図面の簡単な説明】

【図1】図1（a）は実施例で得られた金属配線パターンを模式的に説明する図であり、図1（b）は本実施例、比較例で採用したエッチングレートを説明するための模式図である。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 Al-Si-Cu層
- 3 TiN層
- A 金属配線パターン幅
- B サイドエッチングを生じたAl-Si-Cu配線幅

【図1】



# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-083713

(43)Date of publication of application : 30.03.2001

---

(51)Int.Cl.

G03F 7/42  
H01L 21/027

---

(21)Application number : 11-258118

(71)Applicant : TOKYO OHKA KOGYO CO LTD

(22)Date of filing : 10.09.1999

(72)Inventor : WAKIYA KAZUMASA  
KOBAYASHI MASAICHI

---

(54) PHOTORESIST REMOVING SOLUTION AND METHOD FOR REMOVING  
PHOTORESIST USING THE REMOVING SOLUTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a photoresists removing solution excellent in ability to remove residue such as a degenerated photoresist film produced after ashing and residue on etching (metal deposition) and excellent in property of preventing the corrosion of a substrate in rising with water and to provide a method for removing a photoresist using the removing solution.

SOLUTION: The salt of hydrofluoric acid and a metal ion-free base, a water- soluble organic solvent, a basic material and water are blended to obtain the objective photoresist removing solution. A substrate is subjected to etching and ashing in succession with a photoresist pattern formed on the substrate as a mask, the photoresist pattern is removed using the removing solution and then the substrate is rinsed with water.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 15.10.2001

[Date of sending the examiner's decision of  
rejection]

[Kind of final disposal of application other than  
the examiner's decision of rejection or  
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]	3410403
[Date of registration]	20.03.2003
[Number of appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]	
[Date of extinction of right]	

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**CLAIMS**

---

[Claim(s)]

[Claim 1] (a) The salt of a hydrofluoric acid and the base which does not contain a metal ion, (b) water solubility organic solvent, the (c) alkali, and exfoliation liquid for photoresists that comes to contain (d) water.

[Claim 2] (c) Exfoliation liquid for photoresists according to claim 1 whose acid dissociation constant (electric dissociation exponent) in the water solution whose components are aqueous ammonia, hydroxylamines, and 25 degrees C is at least one sort chosen from the amines of 7.5-13.

[Claim 3] (a) Exfoliation liquid for photoresists according to claim 1 or 2 whose base which does not contain the metal ion for forming a component is at least one sort chosen from hydroxylamines, the 1st class, the 2nd class or the 3rd class fatty amine, an alicyclic amine, aromatic amine, heterocyclic amine, aqueous ammonia, and a low-grade alkyl quaternary-ammonium-salt radical.

[Claim 4] (a) Exfoliation liquid for photoresists given in any 1 term of claims 1-3 whose component is ammonium fluoride (NH<sub>4</sub>F).


[Claim 5] (b) Exfoliation liquid for photoresists given in any 1 term of claims 1-4 whose component is at least one sort chosen from dimethyl sulfoxide, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, ethylene glycol, and the diethylene-glycol monobutyl ether.

[Claim 6] Exfoliation liquid for photoresists given in any 1 term of claims 1-5 whose pH in a system is 8.5-10.

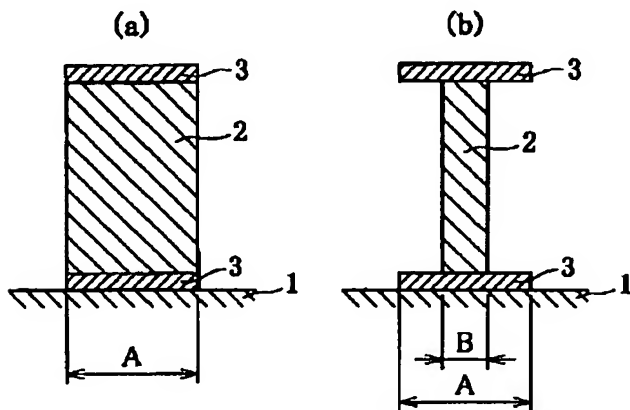
[Claim 7] The photoresist exfoliation approach which exfoliates a photoresist pattern using the exfoliation liquid for photoresists of a publication in any 1 term of claims 1-6, and subsequently carries out rinse processing of the substrate with water after carrying out etching processing and carrying out ashing processing to this substrate continuously by using as a mask the photoresist pattern prepared on the substrate.

---

[Translation done.]

Drawing selection **Representative drawing** 

---



---

[Translation done.]



**\* NOTICES \***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

---

**DETAILED DESCRIPTION**

---

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the photoresist exfoliation approach of having used the exfoliation liquid for photoresists, and this. In more detail, in photolithography, after carrying out etching processing and carrying out ashing processing continuously, the photoresist deterioration film to produce is related with the photoresist exfoliation approach using the exfoliation liquid for photoresists and this which are excellent in the anti-corrosiveness at the time of exfoliation, and excellent in the anti-corrosiveness of a substrate at the time of rinse processing by water while it is excellent in the detachability of residue objects, such as an etch residue object (metal deposition). This invention is used suitable for manufacture of semiconductor devices, such as IC and LSI, or a liquid crystal panel component.

[0002]

[Description of the Prior Art] Semiconductor devices and liquid crystal panel components, such as IC and LSI. A photoresist is applied to homogeneity on insulator layers, such as a metal membrane by which CVD vacuum evaporation was carried out on the substrate, and SiO<sub>2</sub> film. Carry out exposure and a development for this alternatively, and a photoresist pattern is formed. After etching alternatively the substrate with which insulator layers by which CVD vacuum evaporation was carried out [above-mentioned] by using this pattern as a mask, such as a metal membrane and SiO<sub>2</sub> film, were formed and forming a detailed circuit, an unnecessary photoresist layer is removed and it is manufactured. Various organic system exfoliation liquid was conventionally used for this unnecessary photoresist layer removal from the point of safety and detachability.

[0003] As a metal membrane by which CVD vacuum evaporation was carried out [above-mentioned] here Aluminum (aluminum); Aluminum-silicon (aluminum-Si), aluminum-copper (aluminum-Cu), Aluminum alloys, such as aluminum-silicon-copper (aluminum-Si-Cu) (aluminum alloy); (Titanium Ti); titanium nitride (TiN), Titanium alloys, such as a titanium tungsten (TiW) (Ti alloy); a tantalum (Ta), tantalum nitride (TaN), a tungsten (W), a nitriding tungsten (WN), copper (Cu), etc. are mentioned. Moreover, layer insulation layers, such as an organic SOG (spin-on glass) layer, may also be used besides this. These metal membranes, an insulator layer, a layer insulation layer, etc. are formed on a substrate in monolayer - two or more layers.

[0004] By the way, in connection with the densification of an integrated circuit in recent years, the dry etching in which detailed etching of high density is more possible is in use. Moreover, plasma ashing is performed on the occasion of the unnecessary photoresist layer removal after etching. When the deterioration film residue serves as corniform and it remains, or the residue object of the other component origin adheres to a flank, a pars basilaris ossis occipitalis, etc. of a pattern, and it remains by these etching and ashing processing and the metal membrane at the time of etching is deleted, metal deposition will occur. Then, if these are not removed completely, problems, such as causing the yield fall of semiconductor manufacture, will be produced.

[0005] a demand of as opposed to [in much more high integration of the latest substrate and

densification, will become severe / one layer of condition nearby of etching and ashing / especially, and ] the anti-corrosiveness of metal wiring, the detachability of a residue object, etc. -- the former -- comparing -- markedly -- alike -- a high thing -- becoming -- \*\*\*\* -- conventional exfoliation liquid -- current -- it is impossible overly to correspond to a detailed-ized process

[0006] Although the constituent containing fluorine system compounds, such as a hydrofluoric acid, is used abundantly as photoresist exfoliation liquid or deterioration film removal liquid after ashing As such an example, for example, specific quarternary ammonium salt and a specific fluorine compound, The semiconductor device cleaning agent which furthermore contains an organic solvent (JP, 7-201794,A), The salt and the water-soluble organic solvent of a hydrofluoric acid and the base which does not contain a metal ion are included. pH of a system The exfoliation liquid constituent for resists of 5-8 (JP, 9-197681,A), A fluorine compound, a water-soluble organic solvent, and the cleaning agent for semiconductor devices that carries out the amount content of specification of the water, respectively (JP, 11-67632,A), The remover (JP, 9-283507,A) which contains a specific quaternary ammonium hydroxide, the nucleophilicity amine compound which has an oxidation reduction potential, a saccharide and/or sugar-alcohol, and water by the specific blending ratio of coal, respectively is known.

[0007] However, in conventional exfoliation liquid given in each [ these ] official report, and a cleaning agent, by the time it can prevent the latest high accumulation and the corrosion of metal wiring formed on the substrate which carried out densification even on practical use level, it will not have resulted.

[0008] Moreover, in the exfoliation liquid and the cleaning agent containing fluorine system compounds, such as a hydrofluoric acid, after processing of exfoliation, washing, etc., although indifferent-water rinse processing is performed, there is a problem that corrosion tends to take place at this time.

[0009]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] It aims at offering the photoresist exfoliation approach using the exfoliation liquid for photoresists and this which were made in view of the above-mentioned situation, this invention etching-processes [ of the metal layer formed on the substrate which especially recently integrated highly ], excel [ this invention ] in the corrosion prevention at the time of exfoliation while it is excellent in the detachability of the deposition (residue object), photoresist deterioration film, etc. generated after carrying out ashing processing continuously, and are excellent in the anti-corrosiveness of a substrate at the time of water rinse processing.

[0010]

[Means for Solving the Problem] In order to solve the above-mentioned technical problem, this invention offers the salt of the (a) hydrofluoric acid and the base which does not contain a metal ion, (b) water solubility organic solvent, the (c) alkali, and the exfoliation liquid for photoresists that comes to contain (d) water.

[0011] Moreover, after this invention carries out etching processing and carries out ashing processing to this substrate continuously by using as a mask the photoresist pattern prepared on the substrate, it exfoliates a photoresist pattern using the above-mentioned exfoliation liquid for photoresists, and offers the photoresist exfoliation approach which subsequently carries out rinse processing of the substrate with water. [0012]

[Embodiment of the Invention] Below, this invention is explained in full detail.

[0013] (a) In the salt of the hydrofluoric acid as a component, and the base which does not contain a metal ion, organic amines, such as fatty amine of hydroxylamines, the 1st class, the 2nd class, or the 3rd class, an alicyclic amine, aromatic amine, and heterocyclic amine, aqueous ammonia, a low-grade alkyl quarternary-ammonium-salt radical, etc. are preferably used as a base which does not contain a metal ion.

[0014] As hydroxylamines, hydroxylamine (NH<sub>2</sub>OH), N-methyl hydroxylamine, N, and N-dimethyl hydroxylamine, N, and N-diethylhydroxylamine etc. is specifically illustrated.

[0015] As the 1st class fatty amine, monoethanolamine, ethylenediamine, 2-(2-aminoethyl amino) ethanol, etc. are specifically illustrated.

[0016] As the 2nd class fatty amine, diethanolamine, a dipropyl amine, 2-ethylamino ethanol, etc. are

specifically illustrated.

[0017] As the 3rd class fatty amine, dimethylamino ethanol, ethyl diethanolamine, etc. are specifically illustrated.

[0018] As an alicyclic amine, cyclohexylamine, dicyclohexylamine, etc. are specifically illustrated.

[0019] As aromatic amine, benzylamine, dibenzylamine, N-methylbenzyl amine, etc. are specifically illustrated.

[0020] As heterocyclic amine, a pyrrole, a pyrrolidine, a pyrrolidone, a pyridine, a morpholine, pyrazine, a piperidine, N-hydroxyethyl piperidine, oxazole, a thiazole, etc. are specifically illustrated.

[0021] As a low-grade alkyl quaternary-ammonium-salt radical, tetramethylammonium hydroxide (= TMAH), tetraethylammonium hydroxide, tetrapropylammonium hydroxide, trimethyl ethylammonium hydroxide, trimethylammonium (2-hydroxyethyl) hydroxide, triethyl (2-hydroxyethyl) ammonium hydroxide, TORIPURO (2-hydroxyethyl) pill ammonium hydroxide, trimethylammonium (1-hydroxypropyl) hydroxide, etc. are specifically illustrated.

[0022] Especially, aqueous ammonia, monoethanolamine, tetramethylammonium hydroxide, and trimethylammonium (2-hydroxyethyl) hydroxide are preferably used for the top where acquisition is easy from points, such as excelling in safety.

[0023] The base which does not contain a metal ion may use only one sort, or may use it combining two or more sorts.

[0024] The salt of the base and hydrofluoric acid which do not contain these metal ions can be manufactured by adding the base which does not contain a metal ion in the hydrofluoric acid of commercial 50 - 60% concentration of hydrogen fluoride so that pH of exfoliation liquid may become 8.5 to about ten preferably. As such a salt, ammonium fluoride (NH<sub>4</sub>F) is used most preferably. (a) A component can use one sort or two sorts or more.

[0025] From the point of balancing more effectively the detachability of a residue object, and the anti-corrosiveness of metal wiring at the time of water rinse processing with this invention exfoliation liquid, among this invention exfoliation liquid, the upper limit of the loadings of the (a) component has 30 desirable % of the weight, and is especially desirable. [ of 20 % of the weight ] Moreover, 0.2 % of the weight of a minimum is desirable, and its 0.5 % of the weight is especially desirable.

[0026] (b) What is necessary is just the organic solvent which has water and other combination components of this invention, and a miscibility as a water-soluble organic solvent which is a component.

[0027] As such a water-soluble organic solvent, sulfoxides; dimethyl sulfones, such as dimethyl sulfoxide, Sulfones, such as diethyl sulfone, a screw (2-hydroxyethyl) sulfone, and a tetramethylen sulfone; N,N-dimethylformamide, N-methyl formamide, N,N-dimethylacetamide, N-methyl acetamide, Amides, such as N and N-diethyl acetamide; A N-methyl-2-pyrrolidone, An N-ethyl-2-pyrrolidone, an N-propyl-2-pyrrolidone, an N-hydroxymethyl-2-pyrrolidone, Lactams, such as an N-hydroxyethyl-2-pyrrolidone; 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, Imidazolidinone, such as 1, 3-diethyl-2-imidazolidinone, 1, and 3-diisopropyl-2-imidazolidinone; Gamma-butyrolactone, Lactone, such as delta-valerolactone; Ethylene glycol, ethylene glycol monomethyl ether, Ethylene glycol monoethyl ether, ethylene glycol monobutyl ether, Ethylene glycol monomethyl ether acetate, ethylene glycol monoethyl ether acetate, Polyhydric alcohol, such as a diethylene glycol, the diethylene-glycol monomethyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, and the diethylene-glycol monobutyl ether, and the derivative of those are mentioned. These may be used independently or may be used combining two or more sorts. In these, since dimethyl sulfoxide, N,N-dimethylformamide, N,N-dimethylacetamide, a N-methyl-2-pyrrolidone, 1,3-dimethyl-2-imidazolidinone, ethylene glycol, and the diethylene-glycol monobutyl ether are excellent in the detachability of the photoresist film, the deterioration film, and a residue object, they are desirable. Especially, especially since dimethyl sulfoxide, a N-methyl-2-pyrrolidone, etc. are excellent also in the corrosion prevention effectiveness over a substrate, it is desirable.

[0028] From the point of balancing more effectively the detachability of a residue object, and the anti-corrosiveness of metal wiring at the time of water rinse processing with this invention exfoliation liquid, among this invention exfoliation liquid, the upper limit of the loadings of the (b) component has 80

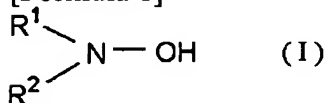
desirable % of the weight, and is especially desirable. [ of 75 % of the weight ] Moreover, 30 % of the weight of a minimum is desirable, and its 40 % of the weight is especially desirable.

[0029] (c) As an alkali which is a component, the acid dissociation constant (electric dissociation exponent) in aqueous ammonia, hydroxylamines, or a 25-degree C water solution is mentioned as what has the desirable amines of 7.5-13 etc.

[0030] As the above-mentioned hydroxylamines, it is the following general formula (I).

[0031]

[Formula 1]



[0032] What is expressed with (R1 and R2 show a hydrogen atom and the low-grade alkyl group of carbon numbers 1-6 independently among a formula, respectively) is mentioned.

[0033] As a low-grade alkyl group of carbon numbers 1-6, methyl group, ethyl group, propyl group, isopropyl group, butyl, isobutyl radical, sec-butyl, tert-butyl, pentyl radical, isopentyl radical, neopentyl radical, tert-pentyl radical, hexyl group, iso hexyl group, 3-methyl pentyl radical, 2, and 2-dimethyl butyl or 2, and 3-dimethyl butyl etc. is illustrated, respectively.

[0034] As the above-mentioned hydroxylamines, hydroxylamine (NH<sub>2</sub>OH), N-methyl hydroxylamine, N, and N-dimethyl hydroxylamine, N, and N-diethylhydroxylamine etc. is specifically mentioned. These hydroxylamines may be used independently or it may be used combining two or more sorts.

[0035] The acid dissociation constant (electric dissociation exponent) in a 25 above-mentioned degrees C water solution as amines of 7.5-13 Specifically Monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, 2-(2-aminoethoxy) ethanol, N, and N-dimethyl ETARU amine, N,N-diethylethanolamine, N,N-dibutylethanolamine, N-methylethanol amine, N-ethyl ethanolamine, N-butyl ethanolamine, N-methyldiethanolamine, monoisopropanolamine, diisopropanolamine, Alkanolamines, such as tri-isopropanolamine; Diethylenetriamine, Triethylenetetramine, propylenediamine, N, and N-diethyl ethylenediamine, N and N'-diethyl ethylenediamine, 1,4-butanediamine, N-ethyl-ethylenediamine, Polyalkylene polyamine, such as 1,2-propanediamine, 1,3-propanediamine, 1, and 6-hexanediamine; 2-ethylhexylamine, A dioctyl amine, tributylamine, tripropylamine, a triaryl amine, Aromatic amines, such as fatty amine; benzylamines, such as a heptyl amine and cyclohexylamine, and a diphenylamine; annular amines, such as a piperazine, an N-methyl-piperazine, a methyl-piperazine, and a hydroxyl ethyl piperazine, etc. are mentioned. Also in these, the thing of 8.5-11.5 has the point of the corrosion prevention effectiveness to the desirable above electric dissociation exponent to metal wiring, and monoethanolamine, 2-(2-aminoethoxy) ethanol, diethylenetriamine, triethylenetetramine, cyclohexylamine, a piperazine, etc. are specifically desirable.

[0036] Especially, aqueous ammonia, a hydroxylamine, monoethanolamine, etc. are preferably used as a (c) component. (c) A component is desirable and pH of a solution is blended in 8.5-10. (c) By blending a component and adjusting pH in a system to the above-mentioned range, the corrosion prevention effectiveness of the substrate at the time of water rinse processing can be heightened further.

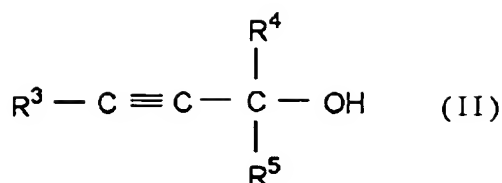
[0037] (d) Although the water of a component is inevitably contained in the (b) component etc., it is further blended by this invention. Among this invention exfoliation liquid, the upper limit of the loadings of the (d) component has 50 desirable % of the weight, and is especially desirable. [ of 40 % of the weight ] Moreover, 10 % of the weight of a minimum is desirable, and its 20 % of the weight is especially desirable.

[0038] The acetylene alcohol alkylene oxide addition product which added alkylene oxide to acetylene alcohol as an arbitration addition component may be further blended with this invention exfoliation liquid from the point of the improvement in permeability.

[0039] As the above-mentioned acetylene alcohol, it is the following general formula (II).

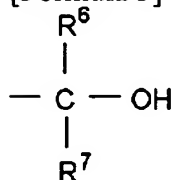
[0040]

[Formula 2]



[0041] (However, R3 a hydrogen atom or following-izing 3 [0042])

[Formula 3]



[0043] the radical come out of and expressed -- being shown --;R4, and R5, R6 and R7 -- respectively -- independent -- the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon atomic numbers 1-6 -- being shown -- the compound compound expressed is used preferably.

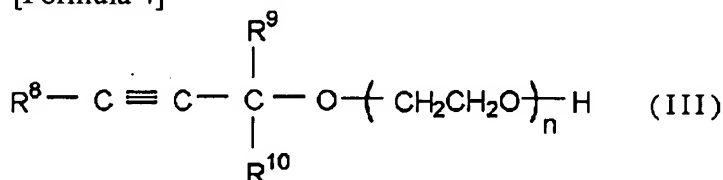
[0044] This acetylene alcohol is marketed as series, such as "SAFI Norian" and "ORUFIN" (all are the products made from Air Product and Chemicals Inc. above), and is used suitably. "SAFI Norian 104", "SAFI Norians 82", or such mixture are most suitably used from the physical-properties side especially. "ORUFINB", "ORUFINP", "ORUFINY", etc. can be used for others.

[0045] As alkylene oxide added to the above-mentioned acetylene alcohol, ethylene oxide, propylene oxide, or its mixture is used preferably.

[0046] At this invention, it is the following general formula (III) as an acetylene alcohol alkylene oxide addition product.

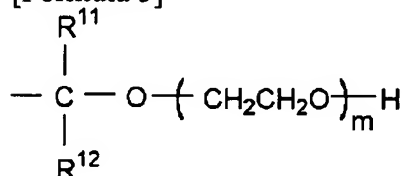
[0047]

[Formula 4]



[0048] (However, R8 a hydrogen atom or following-izing 5 [0049])

[Formula 5]



[0050] the radical come out of and expressed -- being shown --;R9, and R10, R11 and R12 -- respectively -- independent -- the alkyl group of a hydrogen atom and the carbon atomic numbers 1-6 -- being shown -- the compound expressed is used preferably. (n+m) expresses the integer to 1-30, and changes properties, such as solubility to water, and surface tension, delicately with the number of addition of this ethylene oxide here.

[0051] An acetylene alcohol alkylene oxide addition product is the well-known matter in itself as a surfactant. These are marketed as the series of "SAFI Norian" (product made from Air Product and Chemicals Inc.), or series of "ASECHIRE Norian" (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd. make), and are used suitably. If change of properties, such as solubility to the water by the number of addition of ethylene oxide and surface tension, etc. is taken into consideration especially, "SAFI Norian

440" (n+m=3.5), "SAFI Norian 465" (n+m=10), "SAFI Norian 485" (n+m=30), "ASECHIRE Norian EL" (n+m=4), "ASECHIRE Norians EH" (n+m=10), or those mixture will be used suitably. The mixture of "ASECHIRE Norian EL" and "ASECHIRE Norian EH" is used especially preferably. What mixed "ASECHIRE Norian EL" and "ASECHIRE Norian EH" at a rate of 2:8-4:6 (weight ratio) is used especially suitably.

[0052] By blending this acetylene alcohol alkylene oxide addition product, the permeability of exfoliation liquid itself can be raised and wettability can be raised.

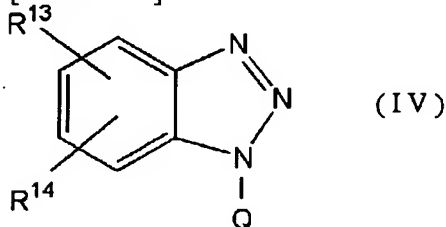
[0053] When blending an acetylene alcohol alkylene oxide addition product into this invention exfoliation liquid, the upper limit of loadings has 5 desirable % of the weight, and is especially desirable. [ of 2 % of the weight ] Moreover, 0.01 % of the weight of a minimum is desirable, and its 0.05 % of the weight is especially desirable. When it increases more than the above-mentioned loadings range, it is difficult to be able to consider generating of air bubbles, to be unable to desire improvement in the further effectiveness, even if wettability improvement is saturated and it adds it more than it, but to, acquire wettability sufficient effectiveness to search for on the other hand, when fewer than the above-mentioned range.

[0054] Anticorrosives can be further blended with this invention exfoliation liquid if needed. As being chosen from the group which becomes an aromatic series hydroxy compound, acetylene alcohol, a carboxyl group content organic compound and its anhydride, a triazole system compound, and a list from a saccharide especially, although anticorrosives can use the anticorrosives used for conventional organic amine system exfoliation liquid for arbitration, one sort is preferably used as it is few. The corrosion at the time of water rinse processing can be effectively prevented in a list at the time of exfoliation processing of Cu wiring by blending benzotriazol and its derivative especially to the substrate with which especially Cu wiring was formed.

[0055] As such benzotriazol and its derivative, it is the following general formula (IV).

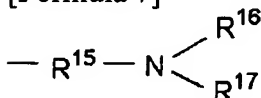
[0056]

[Formula 6]



[0057] The inside of [type and Q are the permutation of a hydrogen atom, a hydroxyl group, or the carbon atomic numbers 1-10 or an unsubstituted hydrocarbon group, an aryl group, or the following-ization 7 [0058].

[Formula 7]



[0059] (R15 shows the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-6 among \*\* 7.;R16 and R17) The radical expressed is shown. respectively -- independent -- a hydrogen atom, a hydroxyl group, the hydroxyalkyl radical of the carbon atomic numbers 1-6, or an alkoxyalkyl group -- being shown --;R13 and R14 The compound expressed with] which shows the permutation of a hydrogen atom and the carbon atomic numbers 1-10 or an unsubstituted hydrocarbon group, a carboxyl group, the amino group, a hydroxyl group, a cyano group, a formyl group, a sulfonyl alkyl group, or a sulfonic group independently, respectively is mentioned.

[0060] A "hydrocarbon group" is an organic radical which consists of a carbon atom and a hydrogen atom. In this invention, as a hydrocarbon group, any of an aromatic hydrocarbon radical or an aliphatic hydrocarbon radical are sufficient, and any of a straight chain and branched chain further sufficient

during each definition of the above-mentioned radicals Q, R13, and R14. [ you may have saturation and an unsaturated bond and ] As a permutation hydrocarbon group, a hydroxyalkyl radical, an alkoxyalkyl group, etc. are illustrated, for example.

[0061] Moreover, when copper (Cu) is used as metal wiring, the thing of a radical expressed with the above-ization 7 especially as Q is desirable among the above-mentioned general formula (IV). It is desirable especially respectively independently among \*\* 7 to choose the hydroxyalkyl radical or alkoxyalkyl group of the carbon atomic numbers 1-6 as R16 and R17. In addition, when [ of R16 and R17 ] either is the alkyl group of the carbon atomic numbers 1-6 at least, the benzotriazol of this presentation and the physical properties of the derivative become lacking in water solubility, but when this compound is made to dissolve and also a component exists in exfoliation liquid, it is used preferably.

[0062] As benzotriazol and its derivative Specifically For example, benzotriazol, 5, 6-dimethylbenzo triazole, 1-hydroxy benzotriazol, 1-methyl benzotriazol, 1-amino benzotriazol, 1-phenylbenzo triazole, 1-hydroxymethyl benzotriazol, 1-benzotriazol carboxylic-acid methyl, 5-benzotriazol carboxylic acid, 1-methoxy-benzotriazol, 1 -(2 and 2-dihydroxyethyl)- Benzotriazol, 1-(2, 3-dihydroxy propyl) benzotriazol, Or are marketed from Tiba Speciality Chemicals as IRUGAMETTOSHIRIZU. 2 and 2- {[ (4-methyl-1H-benzotriazol-1-IRU) Methyl] Imino} bis-ethanol, 2 and 2- {[ (5-methyl-1H-benzotriazol-1-IRU) Methyl] Imino} bis-ethanol, two -- two - {-- [(4-methyl-1H-benzotriazol-1-IRU) -- methyl --] -- imino one --} -- bis--- ethane -- or -- two -- two - {-- [(4-methyl-1H-benzotriazol-1-IRU) -- methyl --] -- imino ones --} -- bis--- a propane -- etc. -- it can mention . these -- inside -- \*\*\*\* -- benzotriazol -- one - (2, 3-dihydroxy propyl) - benzotriazol -- two -- two - {-- [(4-methyl-1H-benzotriazol-1-IRU) -- methyl - -] -- imino one --} -- bis--- ethanol -- two -- two - {-- [(5-methyl-1H-benzotriazol-1-IRU) -- methyl --] -- imino one --} -- bis--- ethanol -- etc. -- aluminum -- an alloy -- wiring -- Cu -- wiring -- corrosion prevention -- effectiveness -- a point -- etc. -- from -- desirable -- using -- having -- .

[0063] Among this invention exfoliation liquid, when blending benzotriazol and its derivative, from the point of the detachability of residue objects after ashing, such as deterioration film, the upper limit of loadings has 10 desirable % of the weight in the corrosion prevention effectiveness of aluminum alloy wiring or Cu wiring, and a list, and is desirable in them. [ of 5 more % of the weight ] Moreover, 0.1 % of the weight of a minimum is desirable, and its 0.5 more % of the weight is desirable.

[0064] The exfoliation liquid for photoresists of this invention can be used in an alkali water solution in favor of the photoresist in which development is possible including a negative mold and a positive type photoresist. The positive type photoresist which contains the (i) naphthoquinonediazide compound and novolak resin as such a photoresist, (ii) The positive type photoresist containing the compound which generates an acid by exposure, the compound with which it decomposes an acid and the solubility over an alkali water solution increases, and alkali fusibility resin, The compound which generates an acid by exposure, the positive type photoresist containing the alkali fusibility resin which has the radical on which an acid decomposes into and the solubility over an alkali water solution increases, (iii) And although the negative-mold photoresist containing the compound, the cross linking agent, and alkali fusibility resin which generate an acid by (iv) light etc. is mentioned, it is not limited to these.

[0065] The photoresist exfoliation approach of this invention forms the photoresist pattern obtained by the lithography method, subsequently carries out etching processing, after it carries out ashing processing continuously, exfoliates a photoresist pattern using the exfoliation liquid for this invention photoresists, and includes the process which subsequently carries out rinse processing of the substrate with water.

[0066] The process which specifically prepares a photoresist layer on the substrate in which (I) metal layer was formed, (II) The process which exposes this photoresist layer alternatively, the process which develops the photoresist layer after exposure (III) and prepares a photoresist pattern, (IV) The process which etches this substrate by using this photoresist pattern as a mask, (V) the photoresist pattern after the process which carries out plasma ashing of the photoresist pattern, and (VI) ashing The photoresist exfoliation approach including the process which exfoliates from a substrate using the above-mentioned exfoliation liquid for this invention photoresists, and (VII) the process which carries out rinse processing



of the substrate is mentioned.

[0067] the above -- setting -- a metal -- a layer -- having formed -- a substrate -- \*\*\*\*\* -- aluminum -- (-- aluminum --) --; -- aluminum - silicon (aluminum-Si) -- aluminum - copper (aluminum-Cu) -- aluminum - silicon - copper (aluminum-Si-Cu) -- etc. -- an aluminium alloy (aluminum alloy) --; -- titanium -- (-- Ti --) --; -- titanium -- a night -- RAIDO (TiN) -- titanium -- a tungsten (TiW) -- etc. -- a titanium alloy (Ti alloy) --; -- copper -- (-- Cu --) -- etc. etc. -- a metal membrane -- forming -- having had -- a substrate -- it is .

[0068] An idiomatic means can perform each of etching and plasma ashing processings to formation of a photoresist layer, exposure and development of a photoresist layer, and a pan.

[0069] As this invention exfoliation approach is the following, it can more specifically be performed.

[0070] First, metal layers, such as aluminum, and aluminum alloy, Cu, are prepared on substrates, such as a silicon wafer and glass.

[0071] Subsequently, a photoresist constituent is exposed and developed after spreading and desiccation on a metal layer, and a photoresist pattern is formed. Exposure and development conditions can be suitably chosen by the photoresist used according to the purpose. Exposure irradiates a photoresist layer, exposing a photoresist layer through a desired mask pattern, or operating an electron ray with the light source which emits light in activity beams of light, such as ultraviolet rays, far ultraviolet rays, excimer laser, an X-ray, and an electron ray, for example, a low pressure mercury lamp, a high pressure mercury vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a xenon lamp, etc. Then, exposure afterbaking processing (postexposure BEKU) is performed if needed.

[0072] Next, pattern development can be performed using the developer for photoresists, and a predetermined photoresist pattern can be obtained. In addition, after carrying out fixed time amount immersion of the substrate with which especially the development approach is not limited and the photoresist was applied at a developer, Various development according to the purpose, such as spray development which carries out rinsing desiccation after carrying out the spray of the developer to the paddle development and the photoresist front face which rinse, trickle a developer into the front face of the photoresist to dry, and which was immersion-developed and was applied, and carry out rinsing desiccation after carrying out fixed time amount gentle placement, can be carried out.

[0073] Subsequently, after etching the above-mentioned metal layer alternatively and carrying out plasma ashing processing continuously by using the formed photoresist pattern as a mask, residue objects, such as photoresist residue after ashing which adheres to a substrate front face and remains (deterioration film), are contacted in this invention exfoliation liquid, and exfoliation processing is carried out.

[0074] Although any of wet etching and dry etching are sufficient as etching and you may use combining both, in this invention, dry etching is used preferably.

[0075] Although ashing is processing for removing a photoresist pattern, a part of photoresist pattern remains as deterioration film by ashing, or it has remained [ the etch residue object (metal deposition) ] plentifully. This invention is effective in exfoliation of the photoresist film after these ashing process (deterioration film) and an etch residue object (metal deposition).

[0076] Exfoliation processing is usually performed by dip coating and the spray method. That what is necessary is just exfoliating sufficient time amount, although exfoliation time amount is not limited especially, it is usually a 10 - 20-minute about room.

[0077] Subsequently, rinse processing is performed with water. by using this invention exfoliation liquid, conventionally, the fault from which corrosion tended to arise to metal wiring of aluminum, aluminum alloy, Cu, etc., etc. is canceled, and the corrosion prevention effectiveness over these metal wiring was able to be boiled markedly, and was able to be raised. Especially, with the exfoliation liquid containing fluorine system compounds, such as a hydrofluoric acid, or a cleaning agent, corrosion was able to be conventionally prevented effectively also in water rinse processing by this invention to having been easy to generate corrosion at the time of this water rinse.

[0078] In addition, heat-treatment after the exposure which is postexposure baking usually given to a chemistry magnification mold photoresist depending on the class of photoresist may be performed.



Moreover, postbake after forming a photoresist pattern may be performed.

[0079] Furthermore, when the substrate with which especially copper (Cu) was formed is used as metal wiring, as the exfoliation approach of this invention, the approach shown below is applied more preferably.

[0080] On the substrate which comes to form (I) Cu wiring, namely, an etching stopper layer, The process which furthermore prepares a layer insulation layer in the upper layer, the process which prepares a photoresist layer on (II) this layer insulation layer, The process which exposes this photoresist layer alternatively, the process which develops the photoresist layer after (IV) exposure and prepares a photoresist pattern, (III) (V) An etching stopper layer is made for a layer insulation layer to remain by using this photoresist pattern as a mask. The process to etch, the process which carries out plasma ashing of the (VI) photoresist pattern, The process which exfoliates the photoresist pattern after an etching process from a layer insulation layer using the above-mentioned this invention exfoliation liquid, (VII) (VIII) The photoresist exfoliation approach including the process which removes the etching stopper layer which remains, and the process which (IX) Continues and carries out rinse processing of the substrate with water is illustrated.

[0081] In the above-mentioned (V) process, nitrides, such as SiN, etc. are mentioned as an etching stopper layer, for example. By making an etching stopper layer remain here and etching a layer insulation layer, Cu wiring is not substantially influenced of plasma ashing processing of a consecutiveness process.

[0082] When using the substrate in which the above-mentioned Cu wiring was formed, it may be Cu alloy wiring which contains other metals, such as aluminum which used Cu as the principal component (for example, 90 % of the weight or more extent of contents), as Cu wiring, or you may be pure Cu wiring.

[0083] As the above-mentioned exfoliation approach, Cu wiring is formed on substrates, such as a silicon wafer and glass, the etching stopper layer which consists of SiN film etc. by request is prepared on this, and, specifically, layer insulation layers (organic SOG layer etc.) are further formed in that upper layer.

[0084] Subsequently, a photoresist constituent is exposed and developed after spreading and desiccation on a layer insulation layer, and a photoresist pattern is formed. Exposure and development conditions can be suitably chosen by the photoresist used according to the purpose. Exposure irradiates a photoresist layer, exposing a photoresist layer through a desired mask pattern, or operating an electron ray with the light source which emits light in activity beams of light, such as ultraviolet rays, far ultraviolet rays, excimer laser, an X-ray, and an electron ray, for example, a low pressure mercury lamp, a high pressure mercury vapor lamp, an ultrahigh pressure mercury lamp, a xenon lamp, etc. Then, exposure afterbaking processing (postexposure BEKU) is performed if needed.

[0085] Next, pattern development can be performed using the developer for photoresists, and a predetermined photoresist pattern can be obtained. In addition, after carrying out fixed time amount immersion of the substrate with which especially the development approach is not limited and the photoresist was applied at a developer, Various development according to the purpose, such as spray development which carries out rinsing desiccation after carrying out the spray of the developer to the paddle development and the photoresist front face which rinse, trickle a developer into the front face of the photoresist to dry, and which was immersion-developed and was applied, and carry out rinsing desiccation after carrying out fixed time amount gentle placement, can be carried out.

[0086] Subsequently, by using the formed photoresist pattern as a mask, an etching stopper layer is made to remain, a layer insulation layer is etched alternatively, subsequently, after plasma ashing processing subsequently removes an unnecessary photoresist layer, the above-mentioned etching stopper layer which carries out survival is removed, and a detailed circuit (hole pattern) is formed. Although the photoresist residue after ashing (deterioration film) and an etch residue (metal deposition) adhere and remain as a residue object on a substrate when performing plasma ashing processing, these residue object can be contacted in this invention exfoliation liquid, and exfoliation removal of the residue object on a substrate can be carried out.

[0087] Although any of wet etching and dry etching are sufficient as etching and you may use combining both, in this invention, dry etching is used preferably.

[0088] Exfoliation processing is usually performed by dip coating and the spray method. That what is necessary is just exfoliating sufficient time amount, although exfoliation time amount is not limited especially, it is usually a 10 - 20-minute about room.

[0089] Water performs rinse processing after the above-mentioned exfoliation process. Conventionally, with the exfoliation liquid containing fluorine system compounds, such as a hydrofluoric acid, or a cleaning agent, corrosion can be effectively prevented also in water rinse processing by this invention to having been easy to generate corrosion at the time of this water rinse.

[0090] Then, by embedding Cu with means, such as plating, in the pattern formed in the above-mentioned approach, especially a hole pattern etc., the flow section can be formed, a layer insulation layer and a hole pattern can be further formed in the upper part similarly by request, the flow section can be formed, and a multilayer Cu wiring substrate can be manufactured.

[0091] Also in high integration and the substrate which carried out densification, the exfoliation liquid of this invention and the exfoliation approach using this have the photoresist film (deterioration film) produced after ashing, and the effectiveness excellent in exfoliation of an etch residue object (metal deposition), and can prevent effectively the corrosion to various metal wiring at the time of water treatment, a metal layer, etc.

[0092]

[Example] Next, although an example explains this invention to a detail further, this invention is not limited at all by these examples. In addition, unless it mentions specially, weight % shows loadings.

[0093] (Examples 1-6, examples 1-2 of a comparison) On the silicon wafer, spinner spreading of THMR-iP3300 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) which is the positive type photoresist which consists a TiN layer of a naphthoquinonediazide compound and novolak resin on the substrate which formed the aluminum-Si-Cu layer as the 2nd layer, and formed the TiN layer as the 3rd layer as the 1st layer was carried out one by one, prebaking for 90 seconds was given at 90 degrees C, and the photoresist layer of 0.2 micrometers of thickness was formed. This photoresist layer was exposed through the mask pattern using NSR-2005i10D (NIKON CORP. make), the development was carried out using the tetramethylammonium hydroxide (TMAH) water solution 2.38% of the weight, subsequently postbake for 90 seconds was performed at 120 degrees C, and Rhine - and a - tooth-space 0.6micrometer photoresist pattern were obtained.

[0094] Next, etching processing of the substrate was carried out for 168 seconds at pressure 5mmTorr and the stage temperature of 20 degrees C by having made the mixed gas of chlorine and boron trichloride into etchant using etching system TSS-6000 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) to the substrate with which the above-mentioned photoresist pattern was formed, and, subsequently after corrosion processing (processing except a chlorine atom) was performed for 30 seconds at pressure 20mmTorr and the stage temperature of 20 degrees C using oxygen and the mixed gas of trifluoromethane.

[0095] Subsequently, although the photoresist pattern was performed by ashing device TCA-3822 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) and ashing processing of a photoresist pattern was performed for 40 seconds at pressure 1.2mmTorr and the stage temperature of 220 degrees C, there was ashing residue (deterioration film).

[0096] Then, immersion processing was carried out for 20 minutes, and 25 degrees C of deterioration film exfoliation processings were performed in the exfoliation liquid of each presentation which shows the above-mentioned processed silicon wafer in Table 1, respectively. Observation of a SEM (scanning electron microscope) photograph estimated the desquamative state of the deterioration film after exfoliation processing, and the condition of the corrosion of the 1st layer to 3rd-layer metal wiring (especially the 2nd-layer aluminum-Si-Cu wiring).

[0097] Consequently, also in any of examples 1-6 and the examples 1-2 of a comparison, the detachability of the deterioration film was good. Moreover, corrosion was not seen by the 1st-3rd-layer metal wiring.

[0098] The mimetic diagram of the metal circuit pattern at this time is shown in drawing 1 (a). Among this drawing, in a sign 1, a substrate and a sign 2 show an aluminum-Si-Cu layer, and a sign 3 shows a TiN layer. Moreover, "A" shows the Rhine width of face of a pattern.

[0099] In order to evaluate the condition of the corrosion at the time of a [anti-corrosiveness at time of water rinse] water rinse, the solution (exfoliation liquid: water = 3:7 (weight ratio)) which added water beforehand to the exfoliation liquid of a presentation of Table 1 was prepared, the severest water rinse conditions were built compulsorily, and 25 degrees C was immersed for 3 - 20 minutes in the above-mentioned substrate after deterioration film exfoliation processing into this solution. The condition of the corrosion of the 2nd-layer aluminum-Si-Cu wiring at this time was observed with the SEM (scanning electron microscope) photograph, and the etching rate (nm/min) per unit time amount was computed from the generated amount of side etching. A result is shown in Table 2.

[0100] In addition, drawing 1 (b) shows typically the situation of side etching of aluminum-Si-Cu wiring in Table 2. The above-mentioned etching rate is shown by (A-B)/2 (nm) among drawing 1 (b).

[0101]

[Table 1]

	ホトレジスト用剥離液 (wt%)					p H
	(a)成分	(b)成分	(c)成分	(d)成分	他配合成分	
実施例 1	FA(1.0)	DMSO(残部)	AA(0.1)	水(30.0)	—	8.9
実施例 2	FA(1.0)	DMSO(残部)	AA(0.3)	水(30.0)	—	9.2
実施例 3	FA(1.0)	DMSO(残部)	HA(0.2)	水(30.0)	—	9.0
実施例 4	FA(1.0)	NMP(残部)	MEA(0.1)	水(30.0)	—	9.2
実施例 5	FA(1.0)	DMSO(残部)	AA(0.1)	水(30.0)	アセチレンアルコール・アルキレンオキシド付加物(0.1)	8.9
実施例 6	FA(1.0)	DMSO(残部)	AA(0.2)	水(30.0)	ベンゾトリアゾール誘導体(1.0)	8.9
比較例 1	FA(1.0)	DMSO(残部)	—	水(30.0)	フッ化水素酸(0.05)	8.2
比較例 2	FA(1.0)	DMSO(残部)	—	水(30.0)	—	8.3

[0102] in addition, the inside of Table 1 and FA -- ammonium fluoride --;DMSO -- dimethyl sulfoxide --;AA -- aqueous ammonia -- in;HA,;NMP shows a N-methyl-2-pyrrolidone and;MEA shows monoethanolamine for a hydroxylamine, respectively. Moreover, in the example 5, what mixed "ASECHIRE Norian EL" and "ASECHIRE Norian EH" at a rate of 3:7 (weight ratio) (Kawaken Fine Chemicals Co., Ltd.) was used for the "acetylene alcohol alkylene oxide addition product." Moreover, in the example 6, 2 and 2-[[[(4-methyl-1H-benzotriazol-1-IRU) methyl] imino} bis-ethanol was used for the "benzotriazol derivative."

[0103]

[Table 2]

	Al-Si-Cu 配線のエッチ ングレート (nm/min)
実施例 1	11
実施例 2	5
実施例 3	9
実施例 4	5
実施例 5	10
実施例 6	8
比較例 1	31
比較例 2	56

[0104] (Example 7) On the substrate with which Cu wiring was formed, the etching stopper layer which consists of a SiN layer was prepared, the interlayer insulation film which becomes the upper layer from the organic SOG film was formed further, THMR-iP3300 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) which is the positive type photoresist constituent which consists of a naphthoquinonediazide compound and novolak resin was applied with the spinner, prebaking was given for 90 seconds at 90 degrees C, and the phot REJISU layer of 2.0 micrometers of thickness was formed.

[0105] This photoresist layer was exposed through the mask pattern using NSR-2005i10D (NIKON CORP. make), negatives were developed in the TMAH (tetramethylammonium hydroxide) water solution 2.38% of the weight, and the photoresist pattern (hole tooth-space 0.5micrometer) was formed. Subsequently, postbake for 90 seconds was performed at 120 degrees C.

[0106] Next, dry etching processing of the substrate which has the photoresist pattern formed on the above-mentioned conditions was carried out. In the condition of having made the SiN layer this etching processing remaining, a stop and after carrying out ashing processing using ashing device TCA-38228 (TOKYO OHKA KOGYO CO., LTD. make) continuously and removing a photoresist layer, dry etching was given further and the organic SOG layer and SiN layer which were made to remain previously were removed completely. Exfoliation processing was carried out to the residue object at this time using the exfoliation liquid of the presentation shown in the example 6 in Table 1.

[0107] The detachability of the residue object at this time was good, and had not generated the corrosion of Cu, either.

[0108] In order to evaluate the condition of the corrosion at the time of a [anti-corrosiveness at time of water rinse] water rinse, the solution (exfoliation liquid: water =3:7 (weight ratio)) which added water beforehand to the exfoliation liquid of the presentation shown in the example 6 of Table 1 was prepared, the severest water rinse conditions were built compulsorily, and 25 degrees C was immersed for 3 - 20 minutes in the above-mentioned substrate after deterioration film exfoliation processing into this solution. The condition of the corrosion of Cu wiring at this time was observed with the SEM (scanning electron microscope) photograph. Consequently, the corrosion of Cu was not seen at all.

[0109]

[Effect of the Invention] As explained in full detail above, the exfoliation liquid of this invention and the exfoliation approach using this can prevent effectively the corrosion to various metal wiring at the time of water treatment, a metal layer, etc. also in high integration and the substrate which carried out densification while they have the photoresist film (deterioration film) produced after ashing, and the effectiveness excellent in exfoliation of an etch residue object (metal deposition) and are excellent in the anti-corrosiveness at the time of exfoliation.

---

[Translation done.]